

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-154896
(P2002-154896A)

(43)公開日 平成14年 5月28日 (2002. 5. 28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 K 4 G 0 7 7
			5 0 2 H 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-344994(P2000-344994)

(22)出願日 平成12年11月13日 (2000. 11. 13)

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 阿部 孝夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EB01 EH10

HA05 PA03

5F051 AA02 AA16 BA18 CB03 CB29

(54)【発明の名称】 G a ドープシリコン単結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】 G a がドープされたシリコン単結晶の引き上げ軸方向の抵抗率分布を改善し、均一な抵抗率を有するシリコン単結晶を製造する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によるG a ドープシリコン単結晶の製造方法において、シリコン単結晶を引き上げる際の雰囲気圧力を、500m t o r r から1000m t o r r (6.67×10¹Pa~1.33×10²Pa)の範囲の値から、10m t o r r から200m t o r r (1.33Pa~2.67×10¹Pa)の範囲の値となるように低下させながらシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするG a ドープシリコン単結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法によるGaドーパシリコン単結晶の製造方法において、シリコン単結晶を引き上げる際の雰囲気圧力を、500mtorrから1000mtorr ($6.67 \times 10^1 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) の範囲の値から、10mtorrから200mtorr ($1.33 \text{ Pa} \sim 2.67 \times 10^1 \text{ Pa}$) の範囲の値となるように低下させながらシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするGaドーパシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記雰囲気圧力を低下させながら引き上げるシリコン単結晶の領域が直胴部であることを特徴とする請求項1に記載のGaドーパシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のGaドーパシリコン単結晶の製造方法により製造されたGaドーパシリコン単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は例えば太陽電池セルの材料として特に有用なCZ法によるGaドーパシリコン単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイス技術の発展に伴い、チョクラルスキー（以下、CZ）法を用いたCZシリコン単結晶に対する品質要求は多岐にわたっている。又、低コストに対する要求も厳しい。特に太陽電池セル用の材料としてシリコン単結晶を用いる場合は、変換効率の向上とともに製造コストの低減が大きな課題となっている。以下、太陽電池セル用の材料としてシリコン単結晶を用いる技術的背景について説明する。

【0003】 太陽電池をその基板材料を基に分類すると、大きく分けて「シリコン結晶系太陽電池」「アモルファス（非晶質）シリコン系太陽電池」「化合物半導体系太陽電池」の3種類が挙げられ、更にシリコン結晶系太陽電池には「単結晶系太陽電池」と「多結晶系太陽電池」がある。この中で太陽電池として最も重要な特性である変換効率が高い太陽電池は「化合物半導体系太陽電池」である。しかし、化合物半導体系太陽電池は、その材料となる化合物半導体を作ることが非常に難しく、太陽電池基板の製造コスト面で一般に普及するには問題があり、その用途は限られたものとなっている。

【0004】 化合物半導体系太陽電池の次に変換効率の高い太陽電池としては、シリコン単結晶系太陽電池が続く、その発電効率は20%前後と化合物半導体太陽電池に近い変換効率を持ち、太陽電池基板も比較的容易に調達できることから、一般に普及している太陽電池の主力となっている。

【0005】 このようなシリコン単結晶系太陽電池の一般的な製造方法は、まず太陽電池セルの基板となるシリ

コンウエーハを得るために、チョクラルスキー法或いは浮遊帯域溶融法（以下、FZ法、Floating zone法と記することがある。）により、円柱状のシリコン単結晶のインゴットを作る。更に、このインゴットをスライスして薄いウエーハに加工し、ウエーハ表面をエッチングして加工歪みを取り除き、太陽電池セルとなるウエーハ（基板）が得られる。このウエーハの片側にPN接合面を形成した後、両面に電極を付け、最後に太陽光の入射側表面に反射防止膜を付けることで太陽電池セルが完成する。

【0006】 昨今、太陽電池は環境問題を背景に、クリーンエネルギーの一つとして需要は拡大しつつあるが、一般の商用電力と比較してエネルギーコストの高いことがその普及の障害となっている。シリコン単結晶太陽電池のコストを下げるためには、基板の製造コストを下げる一方でその変換効率を更に高めることが必要である。

【0007】 また太陽電池セルにおいては、より大電流を得るために、より大面積の太陽電池セルを製造することが重要である。大面積の太陽電池セルを製造するための基板材料となる大直径シリコンウエーハを得る方法としては、大直径のシリコン単結晶を容易に製造することができ、製造される単結晶の強度にも優れたCZ法が適している。そのため、太陽電池セル用シリコン結晶の製造はCZ法によるものが主流となっている。

【0008】 また、その一方で単結晶系太陽電池の基板材料となるシリコンウエーハとしては、その特性の一つである基板ライフタイム（以下、Lifetime、LTと記することがある。）の値が10μs以上でなければ太陽電池基板として利用することはできず、更には、変換効率の高い太陽電池を得るためには基板ライフタイムは好ましくは200μs以上であることが要求されている。

【0009】 しかし、現在の単結晶棒製造方法の主流であるCZ法で作った単結晶は、太陽電池セルに加工した際に太陽電池セルに強い光を照射すると太陽電池基板のライフタイムの低下が起こり、光劣化を生じるために十分な変換効率を得ることができず、太陽電池セルの性能の面でも改善が求められている。

【0010】 このCZ法シリコン単結晶を用いて太陽電池セルを作った時に、強い光を太陽電池セルに当てるとライフタイムが低下し光劣化が起こる原因は、単結晶基板中に存在するボロンと酸素による影響であることが知られている。現在、太陽電池セルとして用いられているウエーハの導伝型はP型が主流であり、通常このP型ウエーハにはボロンがドーパントとして添加されている。そして、このウエーハの材料となる単結晶棒は、CZ法（MCZ法を含む）、あるいはFZ法によって製造することができるが、FZ法では単結晶棒の製造コストがCZ法に比べ高いことに加えて、前述のようにCZ法の方が大直径のシリコン単結晶を製造し易いことから、現在はもっぱら比較的低コストで大直径の単結晶を作ること

ができるCZ法によって製造されている。

【0011】しかし、CZ法によって製造される結晶中には高濃度の酸素が存在し、このためP型CZ法シリコン単結晶中のボロンと酸素によってライフタイム特性に影響を与え光劣化が生じると言う問題点があった。

【0012】このような問題点を解決するため本出願人らは先の出願（特願平11-264549及び特願2000-061435）において、p型のドーパ剤としてB（ボロン）の代わりにGa（ガリウム）を使用することを提案した。これにより、光劣化が生じにくく、高い変換効率を有するシリコン単結晶が得られるようになった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チョクラルスキー法によりGaをドーパしたシリコン単結晶を引き上げる場合、Bに比べてGaの偏析係数は極めて小さいため、結晶引き上げ方向の抵抗率分布の幅が大きくなってしまいう問題があった。

【0014】図2の2本の破線は、CZ法によりシリコン単結晶を引き上げる際のシリコン融液の固化率と抵抗率の関係を、GaとBの偏析係数をそれぞれ0.008、0.8として計算により求めた結果を示す。引き上げ初期の抵抗率を5Ωcmとすると、Bの場合、融液の約90%が結晶化した状態でも、引き上げ結晶の抵抗率は約3Ωcmに維持されているのに対し、Gaの場合は抵抗率が1桁程度低下してしまうことがわかる。これは、引き上げ結晶に求められる抵抗率範囲が狭い場合、GaドーパはBドーパに比べて不利であり、規格抵抗率を満たす領域が少なくなる結果、引き上げ結晶の製造コストの上昇を招いてしまうことを示すものである。

【0015】そこで、このような偏析現象による抵抗率変動を抑えるために、結晶が成長するに従って、雰囲気圧力を低下させたり雰囲気流速を変化させることによりルツボ内の原料融液からドーパントの蒸発を促進させて、成長する単結晶のドーパント濃度の変動を抑えるという発明が提案された。例えば特公昭44-21014号公報では、Sbドーパシリコン結晶を成長させる際に雰囲気圧力を10torrから3torrに減少させることにより、シリコン単結晶全長にわたって均一にSbをドーパする発明が提案されている。また、特公平3-7637号公報には、Sbドーパシリコン結晶を成長させる際に、雰囲気ガス圧力を200torr～1torrの範囲で制御し、雰囲気流速を変化させることにより、結晶全長にわたり均一なドーパント濃度を有するSbドーパシリコン結晶を製造する方法が提案されている。

【0016】しかし、このような方法をそのままGaドーパシリコン単結晶に適用しても、満足する結果は得られなかった。図2に示す実線はシリコン融液の固化率と抵抗率の関係を示すものであり、CZ法によるGaドー

パシリコン単結晶の引き上げ開始時に雰囲気圧力を200torr（ 2.67×10^4 Pa）に設定しておき、引き上げと共に一定割合で雰囲気圧力を低下させ、結晶の尾部で1torr（ 1.33×10^2 Pa）となるような条件で引き上げた結晶の抵抗率値を示すものである。図2より、雰囲気圧力を結晶が成長するにつれて減少させたにもかかわらず、抵抗率の変動はそのような方法を全く行なわない場合とあまり変化がないことが判る。したがって、上記のSbドーパシリコン結晶についての方法をGaドーパシリコン結晶にそのまま適用しても実効性はなく、適当な解決手段が望まれていた。

【0017】本発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、Gaがドーパされたシリコン単結晶の引き上げ軸方向の抵抗率分布を改善し、均一な抵抗率を有するシリコン単結晶を製造することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するために為されたもので、本発明は、チョクラルスキー法によるGaドーパシリコン単結晶の製造方法において、シリコン単結晶を引き上げる際の雰囲気圧力を、500mtorrから1000mtorr（ 6.67×10^1 Pa～ 1.33×10^2 Pa）の範囲の値から、10mtorrから200mtorr（ 1.33 Pa～ 2.67×10^1 Pa）の範囲の値となるように低下させながらシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするGaドーパシリコン単結晶の製造方法である（請求項1）。

【0019】このように、Gaドーパシリコン単結晶を引き上げる際の引き上げ装置内の雰囲気圧力を、500mtorrから1000mtorr（ 6.67×10^1 Pa～ 1.33×10^2 Pa）の範囲の値から、10mtorrから200mtorr（ 1.33 Pa～ 2.67×10^1 Pa）の範囲の値となるように、従来Sbドーパシリコン単結晶等では行なわれていなかった極低圧力範囲で低下させながらシリコン単結晶を引き上げることで、原料融液から十分な量のGaを蒸発させ、融液中のGa濃度を下げることができる。そのため、固化率の増加と共に結晶中に取り込まれるGa濃度が増えて抵抗率が低下する現象を抑制することができ、引き上げ軸方向に均一な抵抗率を有するGaドーパシリコン単結晶を製造することができる。

【0020】この場合に、引上装置内の雰囲気圧力が1000mtorrを超えると十分なGaの蒸発効果が得られず、逆に10mtorr未満では融液からのSiO₂の蒸発が激しいので、真空度自体の維持が困難となる。そこで雰囲気圧力は、上記のように500mtorrから1000mtorrの範囲の値から、10mtorrから200mtorrの範囲の値となるように低下させる。

【0021】このような雰囲気圧力で結晶を引き上げれば、例えば太陽電池セル用として好適に用いられるGaドーパシリコン単結晶のような抵抗率が $0.1 \sim \text{数} \Omega \text{cm}$ 程度（より好ましくは $0.5 \pm 0.3 \Omega \text{cm}$ ）のシリコン単結晶について、引き上げ方向に均一な抵抗率分布を実現することができるので、著しいコスト低減効果を得ることができる。

【0022】この場合、前記雰囲気圧力を低下させながら引き上げるシリコン単結晶の領域が直胴部であることが好ましい（請求項2）。このように前記雰囲気圧力を低下させながら引き上げるシリコン単結晶の領域を直胴部とすることができる。少なくとも直胴部の引き上げ軸方向における抵抗率分布が均一であれば、引き上げられたシリコン単結晶をシリコンウエーハに加工する部分は直胴部であるので、抵抗率規格を満足するシリコンウエーハを無駄なく製造することができる。

【0023】そして、本発明のGaドーパシリコン単結晶の製造方法により製造されたGaドーパシリコン単結晶は（請求項3）、例えば太陽電池セルを製造するために用いられ、BではなくGaをドーパされているために光劣化が生じることがなく、高効率の太陽電池セルを製造することができる。また、シリコン単結晶の長さ方向の抵抗率変動を最小限に抑えることができるために歩留りを高いものとすることができ、太陽電池セル製造のコストを低減することができる。

【0024】以下、本発明に関してより詳細に説明する。前述したように、p型のドーパントとしてBの代わりにGaを用いてシリコン単結晶を引き上げる場合、その偏析係数が非常に小さいため、固化率が増加するに従ってシリコン融液中のGa濃度も増加する。その結果、結晶中に取り込まれるGa濃度も増加するので、引き上げ結晶の尾部（テール部）に向って抵抗率が低下してしまう（図2破線参照）。

【0025】そして、Sbドーパシリコン単結晶の製造で行なわれていたように、雰囲気圧力を結晶の成長に従って 200 torr から 1 torr 程度（ $2.67 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ ）に減圧して、ルツボ内融液からドーパントの蒸発を促進させたとしても、抵抗率変動を抑える効果はほとんど変わらず、Bドーパシリコン結晶並みに均一な抵抗率分布を得ることはできなかった（図2実線参照）。

【0026】本発明者らは、Sbドーパシリコン単結晶の製造で有効であった方法が、Bドーパシリコン結晶では効果をあげることができない原因として、雰囲気圧力の高さにあるのではないかと仮定した。すなわち、従来のSbドーパシリコン結晶において提案された方法では工業的な条件により雰囲気圧力の下限は 1 torr

（ $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ ）程度が適当とされており、それより低い雰囲気圧力にすることは行なわれていなかった。

【0027】しかし、Gaの蒸発速度は $2 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ であり、Bの蒸発速度である $8 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}$ に比べれば蒸発しやすいが、Sbの蒸発速度である $1.3 \times 10^{-1} \text{ cm/sec}$ に比べればはるかに蒸発しにくい。また、Ga等のドーパント濃度は高くなればなるほど融液からの蒸発の効果は大きくなることが考えられるが、太陽電池セル用のGaドーパシリコン単結晶は、その抵抗率が $0.1 \sim 5 \Omega \text{cm}$ 程度のものが好ましく、 $0.5 \pm 0.3 \Omega \text{cm}$ 程度がより好ましいので、この程度のドーパント濃度では、さらにドーパントが蒸発しやすい条件にする必要がある。

【0028】そこで本発明者らは、SbとGaの蒸発速度の違いを考慮して、雰囲気圧力を従来の $200 \text{ torr} \sim 1 \text{ torr}$ （ $2.67 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ ）から、それよりもさらに格段に減圧した $1000 \text{ mtorr} \sim 10 \text{ mtorr}$ （ $1.33 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 1.33 \text{ Pa}$ ）の範囲で雰囲気圧力を制御することを発想した。このような低圧雰囲気下であれば、Gaをドーパントとする場合であっても融液から十分な量のドーパントを蒸発させることができる。そこで、固化率が大きくなりGaが融液中に濃縮されるにつれて低圧雰囲気ガスの圧力をさらに低下させていけば、Gaの蒸発速度が高まり融液中のGa濃度を一定にできるのではないかと考え、本発明を完成させた。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。本発明でGaを添加したシリコン単結晶を製造する場合のGaをドーパする方法として、原料多結晶シリコンを溶融する前、あるいは溶融したシリコン融液にGaを直接入れてもよいが、工業的に量産するためには、予め高濃度のGaを添加したシリコン結晶を育成し、これを碎いて適切な量を添加する方法によれば、太陽電池セル用材料として適切な濃度範囲に制御することが容易になる。

【0030】本発明で使用するCZ法による単結晶引き上げ装置の構成例を図3を参照して説明する。単結晶引き上げ装置100は原料を溶融するルツボ102を収容するボトムチャンバー101と、引き上げた単結晶を収容し取り出すトップチャンバー110から構成されている。そしてトップチャンバー110の上部には単結晶を引き上げるためのワイヤー巻き取り機構109が備えつけられており、単結晶の育成に従ってワイヤー1を巻き下ろしたり、巻き上げたりの操作を行っている。そして、このワイヤー1の先端には、シリコン単結晶を引き上げるため種結晶Sが種ホルダ22に取り付けられている。

【0031】一方、ボトムチャンバー101内のルツボ102は内側を石英103、外側を黒鉛104で構成されており、このルツボ102の周囲にはルツボ内に仕込まれた多結晶シリコン原料を溶かすためのヒータ105が配置されており、さらにヒータは断熱材106で囲わ

れている。そしてルツボ内部にはヒータで加熱することによって溶解されたシリコンの融液Lが満たされている。そして、このルツボは回転動、上下動することが可能な支持軸107により支持されており、そのための駆動装置108がボトムチャンバー下部に取り付けられている。

【0032】これらの機器とは別に、炉内に導入される不活性ガスを整流するための整流筒2を用いてもよい。あるいは、特公平3-7637号公報で開示されているような、単結晶の融液近傍の下端を同軸に包囲するドーナツ状円板または下方に向かって拡がるようにされた裁頭円錐形ガス整流板を用いても良い。このような整流筒や整流板を用いて、雰囲気ガスの圧力の他に、雰囲気ガスの流速、流れの方向を制御することによっても、ドーパントの蒸発速度を制御でき、結晶の成長方向の抵抗率分布を一樣に制御できる。また、結晶断面内の抵抗率分布も一樣に制御することも可能になる。

【0033】次に、上記装置を用いて本発明によるシリコン単結晶の製造方法について説明する。まず、最初に多結晶シリコン原料を石英ルツボ103内に入れ、ヒータ105で加熱して原料を熔融する。次に、前述の高濃度のGaドーパシリコン結晶を細かく砕いて作製したドーパ剤を所望濃度になるよう調整して投入する。このようにすることにより、正確な濃度のドーピングが可能となる。

【0034】次に、引上げ機構のワイヤー1先端に単結晶棒を育成するための種結晶Sを取り付け、ワイヤー1を静かに巻き降ろして種結晶先端をシリコン融液Lに接触させる。このときルツボ102と種結晶Sは互いに逆方向に回転しており、また引上機内部は排気管111を通じて真空ポンプ112により排気することによって減圧状態にある。そして、炉内上部から流すアルゴン等の不活性ガスの量と制御弁114を調整することによる排気量とを制御することによって、炉内を所望圧力に調整する。炉内圧力は圧力計113によって検出され、不図示のコントローラにより、制御弁114およびAr流量を制御することができる。なお、本発明ではGaの蒸発を促すため、従来の方法よりも極低圧の500mtorrから1000mtorr ($6.67 \times 10^1 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) 程度の圧力とする。

【0035】このような、炉内雰囲気圧力の初期値の調整は、基板となる結晶の直胴部の成長が開始される結晶棒の肩部までに行なえばよいが、いわゆるネック部やコーン部形成中、すなわち結晶の引き上げ開始後に行うと結晶に転位が入ることがあるので、引き上げを開始する当初より圧力を調整しておくのが好ましい。

【0036】種結晶周囲の温度が安定したら、種結晶Sとルツボ102を互いに逆方向に回転させながら静かにワイヤー1を巻き取り種結晶の引き上げを開始する。そして、種結晶に生じているスリップ転位を消滅させるた

めのネッキングを実施する。ネッキングをスリップ転位が消滅する太さ、長さまで行なったら、徐々に径を拡大して単結晶のコーン部を作製し、所望の直径まで拡張する。所定直径までコーン径が広がったところで、単結晶棒の定径部(直胴部)の作製に移行する。

【0037】ここで結晶が成長するに従って、偏析により融液中のドーパント濃度が増加するため、これを一定に保つために雰囲気圧力を初期値の500mtorr \sim 1000mtorr ($6.67 \times 10^1 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) から、直胴部における最終値が10mtorr \sim 200mtorr ($1.33 \text{ Pa} \sim 2.67 \times 10^1 \text{ Pa}$) になるように低下させ、融液中のGaを蒸発させながらシリコン単結晶を引き上げる。この減圧のしかたは、一定の割合で減圧しても良いし、Gaの偏析濃度あるいは規格に応じて任意に減圧する割合を調整しても良い。この時、ルツボの回転速度、引上げ速度等は、育成する単結晶に含まれる酸素濃度に合わせて適宜調整する。また、結晶直径は、温度と引上げ速度を調整することによって制御される。

【0038】単結晶直胴部を所定の長さ引上げたら、今度は結晶直径を縮径しテール部を作製したのち、テール先端をシリコン融液面から切り離し、育成したシリコン単結晶をトップチャンバー110まで巻き上げて、結晶が冷えるのを待つ。単結晶棒が取り出し可能な温度まで冷却されたら、引上機から取り出し、結晶をウエーハに加工する工程に移る。

【0039】この製造方法において、抵抗率が数 \sim 10 $\Omega \text{ cm}$ 程度の結晶を引き上げる場合には、例えば1000mtorr ($1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) に設定しておき、結晶の引き上げ開始時(あるいは、直胴部にさしかかった時点)から引き上げと共にArの流量と制御弁114を調整することによって圧力を徐々に低下させ、結晶の尾部の形成に入るまでに10mtorr (1.33 Pa) になるように適宜調整する。抵抗率の目標値が0.1 \sim 1 $\Omega \text{ cm}$ 程度のように比較的抵抗率の場合は、圧力差は小さくすみ、例えば500mtorrから50mtorr ($6.67 \times 10^1 \text{ Pa} \sim 6.67 \text{ Pa}$) 程度まで低下させればよい。また、雰囲気ガスの圧力だけでなく前記整流筒等を合せて用いることによって蒸発速度をより精緻に制御することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 図3に示す一般的に用いられるCZ単結晶引上げ装置を用いて、24インチの石英ルツボに多結晶シリコン原料を100kgチャージし、直径8インチ、結晶方位 $\langle 100 \rangle$ 、Gaがドーパされたシリコン単結晶を引き上げた。Gaのドーパは、高濃度のGaを添加したシリコン結晶を砕いて適切な量を添加する方法によ

り行った。

【0041】この実施例1では引き上げ結晶の抵抗率の狙い値を $5\Omega\text{cm}$ とし、結晶の引き上げ開始時のシリコン融液面上の炉内雰囲気圧力を 1000mtorr

($1.33\times 10^2\text{Pa}$)に設定しておき、引上げ結晶の肩部(直胴上端部)にさしかかった時点から雰囲気圧力を一定割合で低下させ始め、結晶のテール部に入るところで 10mtorr (1.33Pa)となるような条件で引き上げた。

【0042】引き上げられたシリコン単結晶からウエーハを切り出し、四探針法により抵抗率を測定し、固化率(引上げ結晶の引上げ軸方向の位置に相当する。)との関係を図1に示した。図1より、本発明の製造方法で製造されたGaドープシリコン単結晶は、結晶の引上げ軸方向の抵抗率の変動が少なく、ウエーハを製造する際の歩留りが極めて高いものであることが判る。

【0043】(実施例2)Gaドープシリコン単結晶をほぼ実施例1と同様の方法で製造した。この実施例2では、引上げ結晶の抵抗率の狙い値を $0.5\Omega\text{cm}$ とし、シリコン融液面上の炉内雰囲気圧力を 500mtorr

($6.67\times 10^1\text{Pa}$)に設定しておき、引き上げ結晶の肩部(直胴上端部)にさしかかった時点から雰囲気圧力を一定割合で低下させ始め、直胴の下端部で 50mtorr (6.67Pa)となるような条件で引き上げた。

【0044】引き上げられたシリコン単結晶からウエーハを切り出し、四探針法により抵抗率を測定し、固化率との関係を図1に併記した。図1から、引上げ結晶の抵抗率が低い場合は、 500mtorr から 50mtorr 程度の圧力差の減圧であっても、結晶の成長軸方向の抵抗率分布が平坦なGaドープシリコン単結晶が得られることがわかる。従って、雰囲気圧力は、狙いとする結晶の抵抗率に応じて初期値および変動幅を調整すればよいことがわかる。

【0045】(比較例)Gaドープシリコン単結晶を実施例1と同様に図3の装置を用いて製造した。この比較例では、引き上げ結晶の抵抗率の狙い値を $5\Omega\text{cm}$ とし、結晶の引き上げ開始時のシリコン融液面上の炉内雰囲気圧力を 200torr ($2.66\times 10^4\text{Pa}$)に設定しておき、引上げ結晶の肩部(直胴上端部)にさしかかった時点から雰囲気圧力を一定割合で低下させ、結晶の尾部で 1torr ($1.33\times 10^2\text{Pa}$)となるような条件で引き上げた。

【0046】引き上げられたシリコン単結晶からウエーハを切り出し、四探針法により抵抗率を測定し、固化率との関係を図1に併記した。図1から、この比較例の結晶は、雰囲気圧力を低下させながら引き上げられたにも

かわらず、結晶の成長軸方向に抵抗率が大きく変動していることがわかる。これは、雰囲気圧力の範囲が高いために、原料融液から蒸発するGaの量が少なかったためと考えられる。

【0047】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0048】例えば、上記説明においては、主に通常のチョクラスキー法によってGa添加シリコン単結晶を製造する場合につき説明したが、本発明はMCZ法にも適用できるものであり、本発明の特許請求の範囲に記載したチョクラスキー法には、このMCZ法も含まれるものである。すなわち、MCZ法においても、高歩留りのGaドープシリコン単結晶を製造するためには、本発明の製造方法が有効である。また、本発明のGaドープシリコン単結晶は太陽電池セル用のみならず、Gaドープシリコン単結晶が必要とされる全ての技術分野において、有用であることは言うまでもない。

【0049】

【発明の効果】本発明は、チョクラスキー法でGaドープシリコン単結晶を製造する際に、適量のGaを原料融液から蒸発させることができるため、結晶成長方向の抵抗率変動を抑えることができる。そのため、例えば太陽電池セル用のシリコン単結晶を製造すれば、光劣化を生じることがない高効率の太陽電池セルを低生産コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、実施例2、及び比較例のシリコン融液の固化率と抵抗率の関係を示した図である。

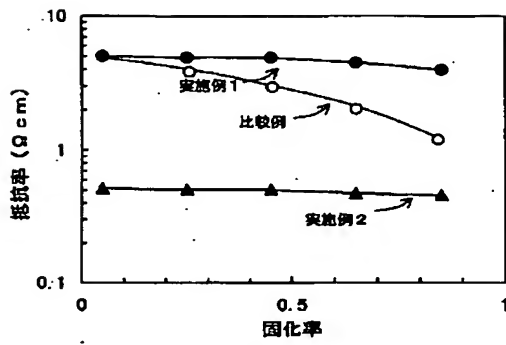
【図2】CZ法によりシリコン単結晶を引き上げる際のシリコン融液の固化率と抵抗率の関係を示した図である。

【図3】本発明で使用したCZ法による単結晶引上げ装置の構成例図である。

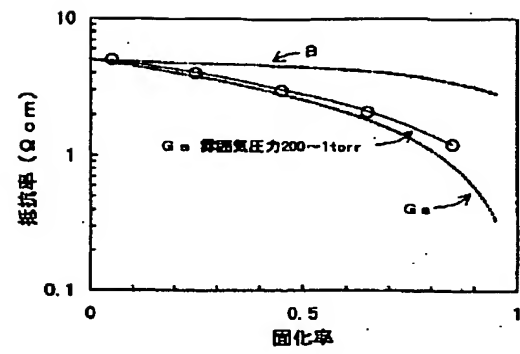
【符号の説明】

1…ワイヤー、 2…整流筒、 22…種ホルダ、 100…単結晶引上げ装置、 101…ボトムチャンバー、 102…ルツボ、 103…石英ルツボ、 104…黒鉛ルツボ、 105…ヒータ、 106…断熱材、 107…支持軸、 108…駆動装置、 109…ワイヤー巻き取り機構、 110…トップチャンバー、 111…排気管、 112…真空ポンプ、 113…圧力計、 114…制御弁C…成長結晶、 L…シリコン融液、 S…種結晶。

【図1】



【図2】



【図3】

